

L1 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD
AN 1998-481908 [42] WPIX Full-text
DNC C1998-145860
TI Preparation of thin-walled polyurethane elastic moulded article - involves dipping moulding body, having electrolyte layer as coagulant, in aqueous latex preparation including di isocyanate and polymeric diol.
DC A25 A32 A96 D22
IN BUSCHLINGER, A; GRAALMANN, O; HAEBERLE, K; HORMUTH, W A; LICHT, U
PA (BADI) BASF AG
CYC 1
PI DE--19708451 A1 19980910 (199842)* DE 12p C08L-075-04 <--
ADT DE--19708451 A1 1997DE-1008451 19970303
PRAI 1997DE-1008451 19970303
IC ICM C08L-075-04
ICS B29C-035-02; C08G-018-42; C08G-018-48; C08J-003-24; C08J-005-00; C08L-075-06; C08L-075-08; C08L-075-12; C09D-005-20; C09D-175-04
AB DE 19708451 A UPAB: 19981021 Preparation of thin-walled polyurethane elastic moulded articles comprises dipping a moulding body in to an aqueous polyurethane latex preparation, coagulating the latex on the surface of the body, optionally washing and curing, and then separating the layer from the body. A layer of electrolyte as coagulant is generated on the surface of the moulding body; the latex being diisocyanate and a polymeric diol of molecular weight 500-5000, containing ionogenic groups and being of average particle size 50-300 nm. Also claimed are: (a) obtained articles; and (b) aqueous dispersions of water insoluble polyurethane. USE - Used for e.g. gloves, condoms, balloons, and suction apparatus. ADVANTAGE - Has high extensibility and low tensile modulus. Dwg.0/0
FS CPI
FA AB
MC CPI: A05-G01C; A08-S; A11-B04B; D09-C04; D09-C04D



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 08 451 A 1**

⑦① Aktenzeichen: 197 08 451.6
⑦② Anmeldetag: 3. 3. 97
⑦③ Offenlegungstag: 10. 9. 98

⑥① Int. Cl.⁶:
C 08 L 75/04
C 08 L 75/06
C 08 L 75/08
C 08 L 75/12
C 08 J 5/00
C 08 J 3/24
C 09 D 5/20
C 09 D 175/04
C 08 G 18/48
C 08 G 18/42
B 29 C 35/02

DE 197 08 451 A 1

// C08G 18/66,18/32, 18/38,18/10

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦④ Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

⑦⑦ Erfinder:
Buschlinger, Anja, 67067 Ludwigshafen, DE;
Graalman, Onno, Dr., 69221 Dossenheim, DE;
Häberle, Karl, Dr., 67346 Speyer, DE; Hormuth,
Wolfgang Alois, 67487 St Martin, DE; Licht, Ulrike,
Dr., 68163 Mannheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑥⑤ Verfahren zum Herstellen von dünnwandigen elastischen Formkörpern

⑥⑦ Es wird ein Verfahren zum Herstellen von dünnwandigen elastischen Formkörpern aus Polyurethanen durch Tauchen eines formgebenden Körpers in eine wäßrige Polyurethanlatexzubereitung, Koagulieren des Latex auf der Oberfläche des formgebenden Körpers, gegebenenfalls Waschen und Härten der abgeschiedenen Schicht aus koagulierte elastomere Polyurethan und Abtrennen der Schicht als selbsttragende Folie von dem formgebenden Körper beschrieben, bei dem man auf der Oberfläche des formgebenden Körpers eine Schicht eines Elektrolyten als Koagulierungsmittel erzeugt, den so vorbehandelten formgebenden Körper in einen wäßrigen Latex eines Polyurethans taucht, das aus einem Diisocyanat und aus einem polymeren Diol mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000 entstandene Einheiten enthält und das ionogene Gruppen aufweist, wobei die mittlere Teilchengröße des Latex 50 bis 300 nm beträgt.

DE 197 08 451 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von dünnwandigen elastischen Formkörpern durch Tauchen eines formgebenden Körpers in eine wäßrige Latextauchzubereitung und Koagulieren des Latex auf der Oberfläche des formgebenden Körpers. Dabei bildet sich eine zusammenhängende, dichte, undurchlässige Schicht aus einem Elastomeren auf der Oberfläche des formgebenden Körpers aus.

Der formgebende Körper wird aus der wäßrigen Latextauchzubereitung entnommen, gewaschen, getrocknet, der ihn einhüllende Polymerisatfilm gehärtet, anschließend vom Formkörper abgezogen und gegebenenfalls gewaschen, getrocknet und gepudert bzw. chloriert.

Die Koagulation des abgeschiedenen Films kann thermisch oder durch Kontakt mit Elektrolyten erfolgen. Zweckmäßig wird bei der Elektrolytkoagulation der formgebende Körper zuerst in ein Elektrolytbad getaucht, gegebenenfalls getrocknet und dann in die Latextauchzubereitung getaucht.

Bisher war es allgemein üblich, Latices bzw. Dispersionen von Dienpolymeren, insbesondere Naturkautschuklatex, einzusetzen, da diese besonders gute mechanische Eigenschaften, wie hohe Dehnbarkeit, niedrige Zugkräfte bei Dehnungen bis 500% und eine hohe Reißkraft aufweisen. Inzwischen stellte sich heraus, daß die aus diesen Latices, besonders aus Naturkautschuklatex, erhaltenen elastomeren Formkörper bei einem nicht unbeachtlichen Teil der mit ihnen in Berührung kommenden Personen Allergien hervorrufen. Man hat deshalb bereits u. a. Polyurethane zur Herstellung der Formkörper eingesetzt.

In der WO 89/08672 wird die Herstellung von Filmprodukten, wie Handschuhen und Kondomen, aus bestimmten Polyurethanen beschrieben. Die Polymeren werden aus Lösung in organischen Lösemitteln abgeschieden.

Auch in der US-A 4 463 156 wird die Herstellung von Polyurethanformkörpern aus Lösungen beschrieben.

In der EP-A 257 225 wird die Herstellung von Hohlkörpern, Flächengebilden und Elastomerfäden aus Polyurethanlatices beschrieben. Die Latices werden thermisch an der Oberfläche des zu beschichtenden bzw. des formgebenden Körpers zu einer kontinuierlichen Polyurethanschicht koaguiert.

In der EP-A 404 371 werden Polyurethandispersionen beschrieben, die zur Herstellung von Beschichtungsmassen, Klebstoffen und Bindemitteln für partikelförmige Güter verwendet werden.

Gemäß der WO 95/06082 werden dünnwandige elastomere Gegenstände aus wäßrigen anionischen Polyurethandispersionen durch Koagulation an Salzen mehrwertiger Kationen hergestellt. Die Partikelgröße der Dispersionen muß größer als 0,3 µm sein.

Von J.S. Sadowski et al wird in dem Artikel "Polyurethane Latexes for Coagulation Dipping" in *Elastomerics*, August 1978, Seite 17 bis 20, die Herstellung von Handschuhen aus Polyurethan-Dispersionen beschrieben. Eine Herstellung von medizinischen Handschuhen aus einer selbstemulgierenden, wäßrigen Polyurethan-Dispersion im großtechnischen Maßstab ist jedoch bisher nicht bekannt geworden, da die eingesetzten Polyurethandispersionen entweder einen sehr geringen Verarbeitungsspielraum (pot life) haben oder aufgrund einer zu hohen Elektrolytstabilität nicht im Tauchverfahren koaguiert werden können oder aber die erhaltenen Filme keine ausreichende Elastizität für die Verwendung zu hochelastischen Handschuhen aufweisen.

Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zum Herstellen von dünnwandigen elastischen Formkörpern aus Polyurethanen vorzuschlagen, das dichte, undurchlässige Produkte mit hoher Dehnbarkeit und geringen Zugkraftmodulen unterhalb der Reißgrenze liefert, die frei von Naturkautschukallergenen sind.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Herstellen von dünnwandigen elastischen Formkörpern aus Polyurethanen durch Tauchen eines formgebenden Körpers in eine wäßrige Polyurethanlatextauchzubereitung, Koagulieren des Latex auf der Oberfläche des formgebenden Körpers, gegebenenfalls Waschen und Härten der abgeschiedenen Schicht aus elastomerem Polyurethan und Abtrennen der Schicht von dem formgebenden Körper als selbsttragende Folie.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man auf der Oberfläche des formgebenden Körpers eine Schicht eines Elektrolyten als Koaguliermittel erzeugt, den so vorbehandelten formgebenden Körper in einen wäßrigen Latex eines Polyurethans taucht, das aus einem Diisocyanat und einem polymeren Diol mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000 entstandene Einheiten enthält und das ionogene, besonders anionogene Gruppen aufweist, wobei die mittlere Teilchengröße des Latex 50 bis 300, vorzugsweise 80 bis 270 nm beträgt.

Das polymere Diol ist bevorzugt ein Polyether- oder Polyesterdiol, als Polyetherdiol wird Polytetrahydrofuran besonders bevorzugt.

Gegebenenfalls kann das Polyurethan neben den aus polymeren Diolen entstandenen Einheiten zusätzlich Einheiten aus niedermolekularen Diolen mit einem Molekulargewicht von etwa 60 bis 500 enthalten.

Das Molverhältnis von Diisocyanat zu polymerem Diol liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 : 1 bis 5 : 1.

Erfindungsgemäß wird auch ein dünnwandiger elastischer Formkörper aus durch Koagulation abgeschiedenem Polyurethanlatex vorgeschlagen, wobei das Polyurethan aus einem Diisocyanat und einem polymeren Diol mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000 entstandene Einheiten enthält und außerdem ionogene Gruppen aufweist.

Im Hinblick auf gute Filmbildung und Elastizität kommen als Diole vornehmlich höhermolekulare Diole in Betracht, die ein Molekulargewicht von etwa 500 bis 5000, vorzugsweise von etwa 1000 bis 3500 haben.

Bei den polymeren Diolen handelt es sich unter anderem um Polyesterdiole, die z. B. aus Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, Seiten 62 bis 65, bekannt sind. Bevorzugt werden Polyesterdiole eingesetzt, die durch Umsetzen von zweiwertigen Alkoholen mit zweiwertigen Carbonsäuren erhalten werden. Anstelle der freien Dicarbonsäuren können auch die entsprechenden Dicarbonsäureanhydride oder entsprechende Ester von niederen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyesterdiole verwendet werden. Die Dicarbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein und gegebenenfalls, z. B. durch Halogenatome oder C₁-C₂₀ Alk(en)ylgruppen substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt:

Korksäure, Azelainsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und dimere Fettsäuren. Bevorzugt werden Dicarbonsäuren der

allgemeinen Formel $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$, wobei y eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist, z. B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Dodecandicarbonsäure und Sebacinsäure.

Als niedermolekulare Diöle kommen z. B. Ethylenglykol, Propan-1,2-diöl, Propan-1,3-diöl, Butan-1,3-diöl, Buten-1,4-diöl, Butin-1,4-diöl, Pentan-1,5-diöl, Neopentylglykol, Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexane wie 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan, 2-Methyl-propan-1,3-diöl, Methylpentandiol, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol und Dibutylenglykol in Betracht. Bevorzugt werden Alkohole der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, wobei x eine Zahl von 2 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl ist. Beispiele hierfür sind Ethylenglykol, Butan-1,4-diöl, Hexan-1,6-diöl, Octan-1,8-diöl und Dodecan-1,12-diöl.

Ferner kommen auch Polycarbonatdiöle, die z. B. durch Umsetzen von Phosgen mit einem Überschuß an niedermolekularen Alkoholen erhalten werden können, in Betracht.

Geeignet sind auch Polyesterdiöle auf Lactonbasis, wobei es sich um Homo- oder Mischpolymerisate von Lactonen, bevorzugt um endständige Hydroxylgruppen aufweisende Anlagerungsprodukte von Lactonen an geeignete difunktionelle Startermoleküle handelt. Als Lactone kommen bevorzugt solche in Betracht, die sich von Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$ ableiten, wobei z eine Zahl von 2 bis 20 ist. Beispiele sind ϵ -Caprolacton, β -Propiolacton, γ -Butyrolacton und/oder Methyl- ϵ -caprolacton sowie deren Gemische. Geeignete Starterkomponenten sind z. B. die vorstehend als Aufbaukomponente für die Polyesterdiöle genannten niedermolekularen zweiwertigen Alkohole. Die entsprechenden Polymerisate des ϵ -Caprolactons sind besonders bevorzugt. Auch niedere Polyesterdiöle oder Polyetherdiöle können als Starter zur Herstellung der Lacton-Polymerisate eingesetzt werden. Anstelle der Polymerisate von Lactonen können auch die entsprechenden Polykondensate von Hydroxycarbonsäuren eingesetzt werden.

Als polymere Diöle kommen bevorzugt Polyetherdiöle in Betracht. Sie sind insbesondere durch Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin erhältlich. Besonders bevorzugt wird Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 250 bis 5000, vor allem von 500 bis 4500. Wenn Ethylenoxid als Comonomeres eingesetzt wird, so sollte es nur in Mengen von weniger als 3% des festen Polyurethans darin enthalten sein. Ebenfalls geeignet sind Dihydroxyolefine, Polyacetale, Polysiloxane und Alkydharze.

Die Härte und der Elastizitätsmodul der Polyurethane lassen sich erhöhen, wenn neben den polymeren Diölen noch niedermolekulare Diöle mit einem Molekulargewicht von etwa 60 bis 500, vorzugsweise von 62 bis 200, eingesetzt werden.

Hierfür sind vor allem die für die Herstellung von Polyesterdiölen genannten Alkandiolgeen, wobei die unverzweigten Diöle mit 2 bis 12, bevorzugt 4 bis 6 C-Atomen und einer geradzahlgigen Anzahl von C-Atomen bevorzugt werden.

Zum Erreichen der erforderlichen Dehnung ist es wesentlich, daß das Verhältnis der Diisocyanate zu den polymeren Diölen 0,5 : 1 bis maximal 5 : 1 beträgt. Die Summe aus Urethan- und Harnstoffgruppen sollte 0,5 bis 3, bevorzugt 1,0 bis 2,2, besonders bevorzugt 1,2 bis 1,8 mol/kg Feststoff betragen. Um eine ausreichende Wasserdispergierbarkeit der Polyurethane zu gewährleisten, enthalten die Polyurethane neben den genannten Komponenten noch solche, die wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine Gruppe, die sich in hydrophile Gruppen überführen läßt. Im folgenden Text wird der Begriff "hydrophile Gruppen oder potentiell hydrophile Gruppen" mit "(potentiell) hydrophile Gruppen" abgekürzt. Die (potentiell) hydrophilen Gruppen reagieren mit Isocyanaten wesentlich langsamer, als die hydrophilen Gruppen der Monomeren, die zum Aufbau der Polymerhauptkette dienen.

Der Anteil der Komponenten mit (potentiell) hydrophilen Gruppen an der Gesamtmenge der reaktiven Komponenten wird im allgemeinen so bemessen, daß die Molmenge der (potentiell) hydrophilen Gruppen, bezogen auf die Menge aller Reaktionspartner, 30 bis 1000, bevorzugt 50 bis 500 und besonders bevorzugt 80 bis 300 mmol/kg beträgt. Bei den (potentiell) hydrophilen Gruppen kann es sich um nichtionische oder bevorzugt um (potentiell) ionische bzw. ionogene hydrophile Gruppen handeln.

Als nichtionische hydrophile Gruppen kommen insbesondere Polyethylenglykolether aus vorzugsweise 5 bis 100, besonders 10 bis 80 Ethylenoxideinheiten, in Betracht. Der Gehalt an Ethylenoxideinheiten sollte 3%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyurethans, nicht überschreiten; bevorzugt sollte er unter 1% liegen. Bevorzugte Verbindungen mit nichtionischen hydrophilen Gruppen sind die Reaktionsprodukte aus einem Polyethylenglykol und einem Diisocyanat, die einen endständigen veretherten Polyethylenglykolrest tragen.

Ionische hydrophile Gruppen sind vor allem anionische Gruppen wie die Sulfonat-, die Carboxylat- und die Phosphonatgruppe in Form ihrer Alkali- oder Amoniumsalze sowie kationische Gruppen wie Ammoniumgruppen, insbesondere protonierte tertiäre Aminogruppen oder quartäre Ammoniumgruppen.

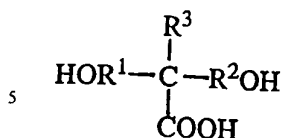
Potentiell ionische bzw. ionogene hydrophile Gruppen sind vor allem solche, die sich durch einfache Neutralisations-, Hydrolyse- oder Quaternierungsreaktionen in die oben genannten ionischen hydrophilen Gruppen überführen lassen, also z. B. Carbonsäuregruppen, Anhydridgruppen oder tertiäre Aminogruppen.

Als (potentiell) kationische bzw. kationogene Verbindungen sind vor allem solche mit tertiären Aminogruppen von besonderer praktischer Bedeutung, z. B. Tris-(hydroxyalkyl)-amine, N,N-Bis-(hydroxyalkyl)-alkylamine, N-Hydroxyalkyl-dialkylamine, Tris-(aminoalkyl)-amine, N,N-Bis-(aminoalkyl)-alkylamine, N-Aminoalkyl-dialkylamine, wobei die Alkylreste und Alkandylgruppen dieser tertiären Amine unabhängig voneinander 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten. Weiterhin kommen tertiäre Stickstoffatome aufweisende Polyether in Betracht. Derartige Polyether weisen im allgemeinen ein zwischen 500 und 6000 liegendes Molgewicht auf.

Diese tertiären Amine werden entweder mit Säuren, bevorzugt starken Mineralsäuren wie Phosphorsäure, Schwefelsäure, Halogenwasserstoffsäuren oder starken organischen Säuren oder durch Umsetzung mit geeigneten Quaternierungsmitteln wie C_1 - bis C_6 -Alkylhalogeniden, z. B. Bromiden oder Chloriden, in die Ammoniumsalze übergeführt.

Als Verbindungen mit (potentiell) anionischen Gruppen kommen üblicherweise aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Carbonsäuren und Sulfonsäuren in Betracht, die mindestens eine alkoholische Hydroxylgruppe oder aber mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe tragen. Bevorzugt werden Dihydroxyalkylcarbonsäuren, vor allem mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie sie auch in der US-A 3 412 054 beschrieben sind.

Insbesondere werden Verbindungen der allgemeinen Formel



in welcher R¹ und R² für C₁- bis C₄-Alkandylgruppen und R³ für einen C₁- bis C₄-Alkylrest steht, und vor allem Dimethylolpropionsäure (DMPA) bevorzugt. Weiterhin eignen sich entsprechende Dihydroxysulfonsäuren und Dihydroxyphosphonsäuren wie 2,3-Dihydroxy-propanphosphonsäure. Auch geeignet sind Dihydroxyverbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10.000 mit mindestens zwei Carboxylatgruppen, wie sie aus der DE-A 39 11 827 bekannt sind.

Als Verbindungen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Aminogruppen kommen Aminocarbonsäuren wie Lysin, β -Alanin, die in der DE-A 20 34 479 genannten Addukte von aliphatischen diprimären Diaminen an α,β -ungesättigte Carbonsäuren wie die N-(2-Aminoethyl)-2-amino-propansäure, die entsprechenden N-Aminoalkyl-aminoalkansäuren sowie die Aminoalkylamino-C₂-C₃-alkansulfonsäuren, wobei die Alkandylgruppen 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten, in Betracht.

Sofern Verbindungen mit ionogenen Gruppen eingesetzt werden, kann deren Überführung in die ionische Form vor, während, jedoch vorzugsweise nach der Isocyanat-Polyaddition erfolgen, da sich die ionisierten Verbindungen in der Reaktionsmischung häufig nur schwer lösen. Besonders bevorzugt liegen die Carboxylgruppen in Form ihrer Alkali- oder Ammoniumsalze vor.

Die zur Herstellung der Polyurethane eingesetzten Diisocyanate sind für diesen Zweck allgemein bekannt und gebräuchlich. Insbesondere zu nennen sind Diisocyanate X(NCO)₂, wobei X für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele derartiger Diisocyanate sind Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanato-cyclohexan, 1-Isocyanato-3,5,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (IPDI), 2,2-Bis-(4-isocyanato-cyclohexyl)-propan, Trimethylhexandiisocyanat, 1,4-Diisocyanato-benzol, 2,4-Diisocyanato-toluol, 2,6-Diisocyanato-toluol, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 2,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, p-Xylylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, die Isomeren des Bis-(4-isocyanato-cyclohexyl)methans wie das trans/trans-, das cis/cis- und das cis/trans-Isomere sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische.

Von diesen Vertretern werden Hexamethylendiisocyanat, 1-Isocyanato-3,5,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan und Bis-(4-isocyanato-cyclohexyl)methan besonders bevorzugt.

Als Gemische dieser Isocyanate sind besonders die Mischungen der jeweiligen Struktisomeren von Diisocyanatotoluol und Diisocyanato-diphenylmethan von Bedeutung, insbesondere die Mischung aus 80 mol.-% 2,4-Diisocyanatotoluol und 20 mol.-% 2,6-Diisocyanato-toluol geeignet. Weiterhin sind die Mischungen von aromatischen Isocyanaten wie 2,4-Diisocyanatotoluol und/oder 2,6-Diisocyanato-toluol mit aliphatischen oder cycloaliphatischen Isocyanaten wie Hexamethylendiisocyanat oder IPDI besonders vorteilhaft, wobei das bevorzugte Mischungsverhältnis der aliphatischen zu aromatischen Isocyanaten 4 : 1 bis 1 : 4 beträgt.

Anstelle von Diisocyanaten kann man auch Isocyanate einsetzen, die neben den freien Isocyanatgruppen weitere, verkappte Isocyanatgruppen, z. B. Uretdion- oder Carbodiimidgruppen tragen.

Im allgemeinen werden aliphatische, cycloaliphatische oder gemischt aliphatisch/cycloaliphatische Diisocyanate als einzige oder im Gemisch mit anderen Diisocyanaten bevorzugt.

Für den gleichen Zweck können auch als Reaktionsteilnehmer dreiwertige und vierwertige Isocyanate eingesetzt werden. Handelsübliche Verbindungen sind beispielsweise das Isocyanurat oder das Biuret des Hexamethylendiisocyanats.

Verbindungen, die gegebenenfalls mitverwendet werden, sind Monoisocyanate, Monoalkohole und Monoamine. Im allgemeinen beträgt ihr Anteil maximal 10 mol.-% bezogen auf die gesamte Molmenge der eingesetzten reaktiven Verbindungen. Diese monofunktionellen Verbindungen können weitere funktionelle Gruppen wie olefinische Gruppen oder Carbonylgruppen tragen und zur Einführung von funktionellen Gruppen in das Polyurethan dienen, die die Dispergierung bzw. die Vernetzung oder weitere polymeranaloge Umsetzung des Polyurethans ermöglichen. In Betracht kommen hierfür Verbindungen wie Isopropenyl- α,α -dimethyl-benzylisocyanat, Hydroxyethylacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat.

Zur Kettenverlängerung oder Vernetzung können bei der Polyurethanherstellung weiter reaktive Komponenten mit zwei oder mehreren reaktiven Gruppen in kleineren Mengenanteilen eingesetzt werden. Es sind im allgemeinen mehr als zweiwertige nicht-aromatische Alkohole, Amine mit 2 oder mehr primären und/oder sekundären Aminogruppen sowie Verbindungen, die neben einer oder mehreren alkoholischen Hydroxylgruppen eine oder mehrere primäre und/oder sekundäre Aminogruppen tragen.

Alkohole mit einer höheren Wertigkeit als 2, die zur Einstellung eines gewissen Verzweigungs- oder Vernetzungsgrades dienen können, sind z. B. Trimethylolpropan, Glycerin oder Zucker.

Ferner kommen Monoalkohole in Betracht, die neben der Hydroxylgruppe eine weitere gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe tragen wie Monoalkohole mit einer oder mehreren primären und/oder sekundären Aminogruppen, z. B. Monoethanolamin.

Polyamine mit 2 oder mehr primären und/oder sekundären Aminogruppen werden vor allem dann eingesetzt, wenn die Kettenverlängerung bzw. Vernetzung in Gegenwart von Wasser stattfinden soll, da Amine in der Regel schneller als Alkohole oder Wasser mit Isocyanaten reagieren. Das ist häufig dann erforderlich, wenn wässrige Dispersionen von vernetzten Polyurethanen oder Polyurethanen mit hohem Molgewicht gewünscht werden. In solchen Fällen geht man so vor, daß man Präpolymere mit Isocyanatgruppen herstellt, diese rasch in Wasser dispergiert und anschließend durch Zugabe von Verbindungen mit mehreren gegenüber Isocyanaten reaktiven Aminogruppen verlängert oder vernetzt.

Hierzu geeignete Amine sind im allgemeinen polyfunktionelle Amine des Molgewichtsbereichs von 32 bis 500, vorzugsweise von 60 bis 300, welche mindestens zwei primäre, zwei sekundäre oder eine primäre und eine sekundäre Aminogruppe enthalten. Beispiele hierfür sind Diamine wie Diaminoethan, Diaminopropan, Diaminobutan, Diaminoheptan, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexylamin (Isophorondiamin, IPDA), 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, Aminoethylethanolamin, Hydrazin, Hydrazinhydrat oder Triamine wie Diethylentriamin oder 1,8-Diamino-4-aminomethyl-octan.

Die Amine können auch in blockierter Form, z. B. in Form der entsprechenden Ketimine (CA-A 1 129 128), Ketazine (US-A 4 269 748) oder Aminsäure (US-A 4 292 226) eingesetzt werden. Auch Oxazolidine, wie sie beispielsweise in der US-A 4 192 937 verwendet werden, stellen verkappte Polyamine dar, die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane zur Kettenverlängerung der Präpolymeren eingesetzt werden können. Bei der Verwendung derartiger verkappter Polyamine werden diese im allgemeinen mit den Präpolymeren in Abwesenheit von Wasser vermischt und diese Mischung anschließend mit dem Dispersionswasser oder einem Teil des Dispersionswassers vermischt, so daß hydrolytisch die entsprechenden Polyamine freigesetzt werden.

Bevorzugt werden Gemische von Di- und Triaminen, insbesondere Gemische von Isophorondiamin und Diethylentriamin.

Die Polyurethane enthalten bevorzugt kein Polyamin oder bis zu 10, besonders bevorzugt 4 bis 8 mol.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der mit Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Komponenten, eines Polyamins mit mindestens 2 gegenüber Isocyanaten reaktiven Aminogruppen als Verlängerungs- bzw. Vernetzungskomponente.

Für den gleichen Zweck können auch dreiwertige und vierwertige Isocyanate eingesetzt werden. Handelsübliche Verbindungen sind beispielsweise das Isocyanurat oder das Biuret des Hexamethylendiisocyanats.

Reaktionskomponenten, die gegebenenfalls mitverwendet werden, sind Monoisocyanate, Monoalkohole und primäre und sekundäre Amine. Im allgemeinen beträgt ihr Anteil maximal 10 mol.-%, bezogen auf die gesamte Molmenge der Komponenten. Diese monofunktionellen Verbindungen tragen üblicherweise weitere funktionelle Gruppen wie olefinische Gruppen oder Carbonylgruppen und dienen zur Einführung von funktionellen Gruppen in das Polyurethan, die die Dispergierung, bzw. die Vernetzung oder weitere polymeranaloge Umsetzung des Polyurethans ermöglichen. In Betracht kommen hierfür Monomere wie Isopropenyl- α,α -dimethyl-benzylisocyanat (TMI) und Ester von Acryl- oder Methacrylsäure wie Hydroxyethylacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat.

Auf dem Gebiet der Polyurethanchemie ist allgemein bekannt, wie das Molekulargewicht der Polyurethane durch Wahl der Anteile der miteinander reaktiven Monomeren sowie des arithmetischen Mittels der Zahl der reaktiven funktionellen Gruppen pro Molekül eingestellt werden kann.

Die eingesetzten Komponenten tragen im Mittel üblicherweise 1,5 bis 2,5, bevorzugt 1,9 bis 2,1, besonders bevorzugt 2,0 Isocyanatgruppen bzw. funktionelle Gruppen, die mit Isocyanaten in einer Additionsreaktion reagieren können.

Normalerweise werden die Komponenten und ihre jeweiligen Molmengen so gewählt, daß das Verhältnis der Molmenge an Isocyanatgruppen zur Molmenge der funktionellen Gruppen, die mit Isocyanaten in einer Additionsreaktion reagieren können, 0,5 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt 0,8 : 1 bis 1,5 : 1, insbesondere 0,9 : 1 bis 1,2 : 1 beträgt. Ganz besonders bevorzugt wird ein Verhältnis, das möglichst nahe bei 1 : 1 liegt.

Die Polyaddition der Komponenten erfolgt im allgemeinen bei Reaktionstemperaturen von 20 bis 180°C, bevorzugt 50 bis 150°C unter Normaldruck oder autogenem Druck. Die erforderlichen Reaktionszeiten können sich über wenige Minuten bis einige Stunden erstrecken. Zur Beschleunigung der Reaktion der Diisocyanate können die üblichen Katalysatoren, wie Dibutylzinndilaurat, Zinn-II-octoat oder Diazabicyclo-(2,2,2)-octan, verwendet werden. Als Polymerisationsapparate kommen Rührkessel in Betracht, insbesondere dann, wenn durch Zusatz von Lösemitteln für eine niedrige Viskosität und eine gute Wärmeabfuhr gesorgt ist.

Wird die Reaktion in der Masse durchgeführt, eignen sich aufgrund der meist hohen Viskositäten und der meist nur kurzen Reaktionszeiten besonders Extruder, insbesondere selbstreinigende Mehrschneckenextruder.

Bevorzugte Lösemittel sind mit Wasser unbegrenzt mischbar, weisen einen Siedepunkt bei Normaldruck von 40 bis 100°C auf und reagieren nicht oder nur langsam mit den Reaktionsteilnehmern.

Meistens werden die Dispersionen nach einem der folgenden Verfahren hergestellt: Nach dem "Acetonverfahren" wird in einem mit Wasser mischbaren und bei Normaldruck unter 100°C siedenden Lösemittel, insbesondere Aceton, aus den Komponenten ein ionisches Polyurethan hergestellt. Es wird soviel Wasser zugegeben, bis sich eine Dispersion bildet, in der Wasser die kohärente Phase darstellt.

Das "Prepolymer-Mischverfahren" unterscheidet sich vom Acetonverfahren darin, daß nicht ein ausreagiertes (potentiell) ionisches Polyurethan, sondern zunächst ein Prepolymeres hergestellt wird, das Isocyanatgruppen trägt. Die Komponenten werden hierbei so gewählt, daß das Verhältnis von Isocyanatgruppen zu damit reaktiven Gruppen größer als 1,0 bis 3, bevorzugt 1,05 bis 1,5 beträgt. Das Prepolymere wird zuerst in Wasser dispergiert und anschließend gegebenenfalls durch Reaktion der Isocyanatgruppen mit Aminen, die mehr als 2 gegenüber Isocyanaten reaktive Aminogruppen tragen, vernetzt bzw. verzweigt oder mit Aminen, die 2 gegenüber Isocyanaten reaktive Aminogruppen tragen, verlängert. Eine Kettenverlängerung findet auch dann statt, wenn kein Amin zugesetzt wird. In diesem Fall werden Isocyanatgruppen zu Aminogruppen hydrolysiert, die mit noch verbliebenen Isocyanatgruppen des Prepolymeren unter Kettenverlängerung reagieren.

Üblicherweise wird, falls bei der Herstellung des Polyurethans ein organisches Lösemittel verwendet wird, der größte Teil des Lösemittels aus der Dispersion entfernt, beispielsweise unter Destillation unter vermindertem Druck. Bevorzugt weisen die Dispersionen einen Lösemittelgehalt von weniger als 10 Gew.-% auf und sind besonders bevorzugt frei von Lösemitteln.

Die Dispersionen haben im allgemeinen einen Feststoffgehalt von 10 bis 75, bevorzugt von 20 bis 65 Gew.-% und eine Viskosität von 10 bis 500 mPa · s (gemessen bei einer Temperatur von 20°C und einer Schergeschwindigkeit von 250 s⁻¹).

Hydrophobe Hilfsmittel, die unter Umständen nur schwierig homogen in der fertigen Dispersion zu verteilen sind, z. B. Kondensationsharze aus Aldehyden und Phenolen bzw. Phenolderivaten oder Epoxidharze und weitere Polymere,

die in Polyurethandispersionen z. B. als Haftungsverbesserer dienen, können dem Polyurethan oder dem Prepolymeren bereits vor dem Dispergieren zugesetzt werden. Die Polyurethandispersionen können handelsübliche Hilfs- und Zusatzstoffe wie Treibmittel, Entschäumer, Emulgatoren, Verdickungsmittel und Thixotropiermittel, Farbmittel wie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die Verarbeitung der Polyurethandispersionen zu elastischen Formkörpern erfolgt in an sich bekannter Weise durch Tauchen. Dazu wird zunächst auf der Oberfläche des formgebenden Tauchkörpers eine Schicht eines Elektrolyten als Koagulierungsmittel erzeugt, zweckmäßig durch Tauchen in eine wäßrige Lösung des Elektrolyten und Trocknen des Adsorbats.

Als Elektrolyte eignen sich unter anderem Salze einwertiger oder mehrwertiger Kationen wie Calciumnitrat, Calciumchlorid, Aluminiumsulfat, Magnesiumnitrat oder Zinknitrat, die bevorzugt gute Wasserlöslichkeit aufweisen, sowie Bronsted-Säuren, insbesondere starke, wie Ameisensäure, Essigsäure oder Milchsäure. Auch Gemische solcher Elektrolyte kommen in Betracht. Als Lösemittel kommen niedere Alkohole wie Methanol, Ethanol, Wasser und deren Gemische in Betracht. Um zu vermeiden, daß sich die Koagulierungsmittellösung beim Abfließen vom Formkörper zusammenzieht und nicht gleichmäßig benetzt, enthält die Vortauchlösung in der Regel in an sich bekannter Weise ein Netzmittel (z. B. ethoxylierte Alkylphenole wie Lutensol® AP 10). Sie kann zusätzlich, um das Auskristallisieren von Salzen zu verhindern, eine niedermolekulare flüssige organische Säure, z. B. Essigsäure, enthalten. Als Material für den zu tauchenden Formkörper hat sich Glas, Porzellan, Keramik oder Leichtmetall bewährt. Häufig sind diese Materialien auch mit einem Textilfasergewebe umhüllt, das als Grundlage für den späteren Tauchartikel dient. Auch beheizte Formkörper kommen in Betracht. Die Temperatur der wäßrigen Latextauchzubereitung in die der Formkörper beim erfindungsgemäßen Verfahren eingetaucht wird, beträgt in der Regel 10 bis 40, meist 10 bis 30°C. Nach dem erfindungsgemäßen Tauchen in die wäßrigen Latextauchzubereitungen wird in der Regel der auf der Formkörperoberfläche abgeschiedene Polymerisatfilm in Wasser gewaschen, getrocknet, in heißer Luft gehärtet und abschließend abgezogen, gegebenenfalls nochmals in Wasser gewaschen und bei Bedarf gepudert bzw. chloriert. Es kann auch mehrmals nacheinander getaucht werden, um besonders hohe Filmdicken zu erzielen.

Die resultierenden Filme zeigen einen verbesserten Griff, wie er insbesondere bei medizinischen Handschuhen gefordert wird. Durch Variation des Polymerisatgehalts der wäßrigen Latextauchzubereitung kann die für eine bestimmte Filmdicke erforderliche Tauchzeit zusätzlich beeinflusst werden. Höhere Polymerisatgehalte erfordern in der Regel geringere Tauchzeiten. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Herstellung von Tauchartikeln einer Filmdicke von 0,04 bis 2 mm. Als Tauchartikel kommen dabei Handschuhe, Kondome, Sauger, Luftballons, Fingerlinge etc. in Betracht.

Die folgenden Beispiele erläutern bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung. Wenn nichts anderes angegeben ist, sind Prozente und Mengenverhältnisse in Gewichtseinheiten zu verstehen.

In den Ausführungsbeispielen werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

- ADS = Adipinsäure
- B14 = 1,4-Butandiol
- DBTL = Dibutylzinndilaurat
- DETA = Diethylentriamin
- DK = Durchstechkraft
- DMPA = 2,2-Dimethylol-propionsäure
- FG = Feststoffgehalt
- HDI = Hexamethylen-diisocyanat
- HMDI = Dicyclohexylmethandiisocyanat
- IPDA = Isophorondiamin
- IPDI = Isophorondiisocyanat
- LD = Lichtdurchlässigkeit
- M = Molekulargewicht
- OHZ = Hydroxylzahl
- PUD-Salz = Natriumsalz der N-(2-Amino-ethyl)-3-amino-propansäure (Addukt von Ethylendiamin an Natriumacrylat)
- RD = Reißdehnung
- RK = Reißkraft
- RT = Raumtemperatur
- TDI = Tolyldiisocyanat
- TEA = Triethylamin
- VE = vollentsalzt
- WF = Weiterreißfestigkeit
- ZK = Zugkraft (= Modul)

Die Viskositäten der Dispersionen wurden bei 20°C und einer Schergeschwindigkeit von 250/s mit einem Rotations-Rheometer mit konzentrischen Zylindern (Spindeldurchmesser 38,7 mm, Becherdurchmesser 42,0 mm) gemessen.

Die Teilchengröße der Latexpartikel wurde indirekt durch die Lichtdurchlässigkeit (LD) über Trübungsmessungen bestimmt. Hierzu wurde die Trübung einer Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 0,01 Gew.-% relativ zu VE-Wasser bei einer Schichtdicke von 2,5 cm und bei RT bestimmt.

Die Teilchengröße wurde alternativ mittels dynamischer Lichtstreuung gemessen. Es wurde der mittlere Teilchendurchmesser (Zahlenmittel) als Ergebnis der Kumulantenauswertung erhalten. Die Messungen wurden bei einer Konzentration von 0,01% in Wasser mit einem Autosizer der Fa. Malvern Instruments durchgeführt.

Der K-Wert wurde nach der in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Auflage, John Wiley & Sons 1983, Band 23, Seite 967 beschriebenen Methode bestimmt. Als Lösemittel diente Dimethylformamid.

Herstellungsbeispiel 1

400 g (0,2 mol) eines Propylenoxids der OHZ 56, 20 g (0,149 mol) 2,2-Dimethylol-propionsäure (DMPA) und 27 g (0,3 mol) Butandiol-1,4 wurden in einem Rührkolben mit Rückflußkühler vorgelegt und auf 40°C erwärmt. Dazu wurden 127 g (0,729 mol) Tolyldiisocyanat (20% 2,6-Isomeres, 80% 2,4-Isomeres) gegeben. Nach 180 Minuten bei 110°C wurde mit 450 g Aceton verdünnt und der NCO-Gehalt der erhaltenen Prepolymerlösung zu 0,60 Gew.-% bestimmt (berechneter Wert: 0,64%). Dann wurden 12 g (0,12 mol) Triethylamin (TEA) eingerührt. Nach 5 Minuten wurde das Produkt durch Zugabe von 1100 g Wasser dispergiert. Die Dispersion wurde durch Destillieren im Vakuum vom Aceton befreit. Die erhaltene Dispersion wies einen Feststoffgehalt von 37% und eine mittlere Teilchengröße von 127 nm auf.

Herstellungsbeispiel 2

600 g (0,3 mol) eines Polyesterdiols aus Adipinsäure, Neopentylglykol und Hexandiol-1,6 der OHZ 56, 150 g Aceton, 0,2 g Dibutylzinndilaurat (DBTL) und 27 g (0,3 mol) Butandiol-1,4 wurden in einem Rührkolben mit Rückflußkühler vorgelegt und auf 40°C erwärmt. Dazu wurden 89,9 g (0,404 mol) IPDI und 106,7 g (0,404 mol) HMDI gegeben. Nach 180 Minuten Rühren bei 75°C wurde mit 800 g Aceton verdünnt und der NCO-Gehalt der erhaltenen Prepolymerlösung zu 1,08 Gew.-% bestimmt (berechneter Wert: 1,02%).

Dann wurden 37,8 g (0,09 mol) einer 40%igen wäßrigen Lösung des Addukts von Ethylendiamin an Na-Acrylat (PUD-Salz) eingerührt. Nach 5 Minuten wurde das Gemisch durch Zugabe von 1000 g Wasser dispergiert. Anschließend wurde die Dispersion durch Destillieren im Vakuum vom Aceton befreit. Die erhaltene Dispersion wies einen Feststoffgehalt von 43% und eine mittlere Teilchengröße von 255 nm auf.

Herstellungsbeispiel 3

674,8 g Polytetrahydrofuran (M = 2900; OHZ = 39), 21,46 g DMPA, 100 g Aceton und 0,5 g DBTL wurden auf 60°C erwärmt und mit 83,8 g HDI versetzt. Die Mischung wurde 103 Minuten bei 81°C umgesetzt, mit 877 g Aceton verdünnt und auf 38°C abgekühlt. Es wurde mit 24,3 g 25%iger NaOH neutralisiert und in 1200 g VE-Wasser dispergiert. Sofort danach wurden 6 g DETA in 50 g Wasser zugetropft. Das Aceton wurde wie in Beispiel 1 abdestilliert. Die Dispersion wurde mit 1% eines handelsüblichen Oxydationsschutzmittels vom Typ eines polymeren, sterisch gehinderten Phenols (Wingstay LT 40) stabilisiert.

Feststoffgehalt: 40%; LD: 72; Viskosität: 121 mPa · s; pH: 10; K-Wert: 73 Mittlere Teilchengröße: 187 nm.

Herstellungsbeispiel 4

678,6 g Polytetrahydrofuran (M = 2000), 21,44 g DMPA, 100 g Aceton und 0,5 g DBTL wurden auf 60°C erhitzt und mit 100 g HDI bei 77°C zwei Stunden umgesetzt. Dann wurde mit 877 g Aceton verdünnt und auf 37°C abgekühlt. Das Gemisch wurde mit 24,3 g 25%iger NaOH neutralisiert und in 1200 g Wasser dispergiert. Sofort danach wurden 6,6 g DETA in 50 g Wasser zugetropft. Das Aceton wurde im Vakuum bei bis zu 43°C abdestilliert. Der Dispersion wurden 1% Wingstay LT40 zugesetzt.

Feststoffgehalt: 41%; LD: 90; Viskosität: 207 mPa · s; pH: 9,7; K-Wert: 84 Mittlere Teilchengröße: 119 nm.

Herstellungsbeispiel 5

400 g (0,136 mol) eines Polytetrahydrofurans der OHZ 38, 34,1 g (0,254 mol) DMPA, 30 g N-Methylpyrrolidon und 0,05 g DBTL wurden vorgelegt und auf 40°C erwärmt. Dazu wurden 132,0 g (0,594 mol) IPDI gegeben. Nach 150 Minuten bei 95°C wurde mit 600 g Aceton verdünnt und der NCO-Gehalt der erhaltenen Prepolymerlösung zu 1,40 Gew.-% bestimmt (berechneter Wert: 1,40%). Dann wurden 20,6 g (0,204 mol) TEA eingerührt. Nach 5 Minuten wurde das Gemisch durch Zugabe von 1350 g Wasser dispergiert. Unmittelbar nach dem Dispergieren wurden 17 g (0,10 mol) IPDA und 6,9 g (0,067 mol) DETA in 50 g Wasser zugegeben. Anschließend wurde die Dispersion durch Destillieren im Vakuum vom Aceton befreit. Die erhaltene Dispersion wies einen Feststoffgehalt von 30% und eine mittlere Teilchengröße von 95 nm auf.

Herstellungsbeispiel 6

452,4 g des im Herstellungsbeispiel 4 angegebenen Polytetrahydrofurans, 226,2 g Polypropylenoxid (M = 2000), 21,44 g DMPA, 100 g Aceton und 0,5 g DBTL wurden auf 60°C erwärmt und mit 100 g HDI versetzt. Die Mischung wurde 130 Minuten bei 81°C umgesetzt und dann mit 877 g Aceton verdünnt. Bei 36°C wurde mit 24,3 g 25%iger NaOH neutralisiert und das Produkt in 1200 g Wasser dispergiert. Sofort danach wurden 6 g DETA in 50 g Wasser zuge-
tropft. Das Aceton wurde wie im Beispiel 1 abdestilliert und die Dispersion mit 1% Wingstay LT40 stabilisiert.

Feststoffgehalt: 42%; LD: 90; Viskosität: 266 mPa · s; pH: 10; K-Wert: 76 Mittlere Teilchengröße: 125 nm.

Herstellungsbeispiel 7

339,3 g des im Herstellungsbeispiel 4 angegebenen Polytetrahydrofurans, 339,2 g des im Herstellungsbeispiel 6 angegebenen Polypropylenoxids, 21,44 g DMPA, 0,5 g DBTL und 50 g Aceton wurden auf 60°C erwärmt und mit 100 g HDI 105 Minuten bei 82°C umgesetzt. Dann wurde mit 600 g Aceton verdünnt und auf 34°C abgekühlt. Es wurde mit 15,4 g TEA in 50 g Wasser neutralisiert und die Mischung in 1200 g Wasser dispergiert. Sofort danach wurden 6 g DETA in 50 g Wasser zugetropft und das Ganze mit 50 g Wasser verdünnt. Es wurden 7,5 g einer teilneutralisierten Po-

lyacrylsäure (Sokolan® PA 30 CL) in 20 g Wasser als Viskositätsniedriger zugegeben. Das Aceton wurde wie im Beispiel 1 abdestilliert. Die Dispersion wurde mit 1% Wingstay LT40 stabilisiert.
Feststoffgehalt: 39%; LD: 86; Viskosität: Paste; pH: 8,6; K-Wert: 70 Mittlere Teilchengröße: 140 nm.

Herstellungsbeispiel 8

691,9 g eines Polyesters aus Adipinsäure und Diethylenglykol (OHZ = 42), 21,5 g DMPA, 0,5 g DBTL und 100 g Aceton wurden auf 60°C erwärmt, mit 86,6 g HDI versetzt und 100 Minuten bei 80°C umgesetzt. Es wurde mit 877,8 g Aceton verdünnt und auf 40°C abgekühlt. Dann wurde mit 24,33 g 25%iger NaOH neutralisiert und bei 35°C in 1200 g Wasser dispergiert. Sofort danach wurden 6 g DETA in 50 g Wasser zugetropft. Das Aceton wurde wie in Beispiel 1 abdestilliert und der Feststoffgehalt auf 40% eingestellt.
LD: 98; Viskosität: 209 mPa · s; pH: 10; K-Wert: 53 Mittlere Teilchengröße: 230 nm.

Herstellungsbeispiel 9

400 g des Polyesters aus Dodecenylnbernsteinsäure und Hexandiol (OHZ = 59,5), 13,4 g DMPA, 50 g Aceton und 0,3 g DBTL wurden bei 60°C mit 88,9 g IPDI versetzt und 150 Minuten bei 83°C umgesetzt. Dann wurde mit 500 g Aceton verdünnt und auf 40°C abgekühlt. Es wurde mit 9,95 g TEA neutralisiert und bei 30°C in 653 g Wasser dispergiert. Sofort danach wurden 6 g DETA in 100 g Wasser zugetropft. Das Aceton wurde wie in Beispiel 1 abdestilliert und der Feststoffgehalt auf 40% eingestellt.
LD: 62; Viskosität: 164 mPa · s; pH: 9,1; Mittlere Teilchengröße: 210 nm.

Filmherstellung und Filmprüfung

Die nachfolgenden Anwendungsbeispiele wurden wie folgt durchgeführt:
Eine auf 70°C vorgewärmte Keramikform wurde in die Lösung des Koagulierungsmittels mit einer Verweilzeit (dwell time) von 0,1 s eingetaucht und anschließend 40 s bei Raumtemperatur getrocknet. Danach wurde die mit Koagulierungsmittel beschichtete Form direkt in die 35–50%ige Polymerisatdispersion bei Raumtemperatur eingetaucht. Die Verweilzeit betrug 10 Sekunden. Nach dem Herausziehen wurde die Form mit dem anhaftenden Latexfilm 5 Minuten bei Raumtemperatur vorgetrocknet und dann 3 Minuten in 40°C warmem Wasser gewaschen. Die Trocknung erfolgte im Trockenofen innerhalb 30 Minuten bei unterschiedlichen Temperaturen. Dann wurden die Filme abgezogen und ein daraus entnommenes Probenstück [Type 2 gemäß ISO 37 : 1994(E)] bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchte untersucht (Bestimmung der für eine Dehnung von 100%, 200%, 300% und 500% erforderlichen, auf das Produkt von Breite und Dicke des Prüflings normierten Zugkraft ZK [MPa], der entsprechend normierten Reißkraft RK [MPa] sowie der Reißdehnung RD (Zunahme der Probenlänge bis zum Zerreißen, bezogen auf die Ausgangslänge in % gemäß ISO 37 : 1994(E)). Die angegebenen Meßwerte sind jeweils Mittelwerte aus 5 Einzelmessungen.
Bei einigen Proben wurde darüber hinaus die Durchstechkraft DK gemäß EN (Europäische Norm) 388 : 1994 und die Weiterreißfestigkeit WF gemäß ISO 34 : 1979 (E) Methode A und B bestimmt. Hier wurden die Ergebnisse aus jeweils drei Einzelmessungen gemittelt.

Anwendungsbeispiel 1

Die verwendete Koagulierungsmittellösung bestand aus:
100 g Calciumnitrat
889 g Wasser
10 g Eisessig und
1 g ethoxyliertem Alkylphenol (Lutensol® AP 10)
Der Latex von Herstellungsbeispiel 1 (HB 1) wurde als Polymerisatdispersion eingesetzt. Die Trocknungstemperatur betrug 70°C. Die Filmdicke war 46 µm. Bei der Filmprüfung wurden folgende Ergebnisse (Kräfte in MPa) erhalten:

| Dispersion | ZK bei 100% | ZK bei 200% | ZK bei 300% | ZK bei 500% | RK | RD |
|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------|------|
| HB1 | 1,41 | 2,29 | 3,24 | 6,05 | 15,99 | 737% |

Anwendungsbeispiel 2

Die verwendete Koagulierungsmittel-Lösung bestand aus:
50 g Calciumnitrat
899 g Wasser
50 g Eisessig
1 g Lutensol AP 10
Der Latex von Herstellungsbeispiel 2 (HB 2) wurde als Polymerisatdispersion eingesetzt. Die Trocknungstemperatur betrug 70°C. Die Filmdicke war 101 µm. Bei der Filmprüfung wurden folgende Ergebnisse erhalten:

| Dispersion | ZK bei 100% | ZK bei 200% | ZK bei 300% | ZK bei 500% | RK | RD |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------|------|
| HB2 | 1,60 | 2,15 | 2,80 | 6,99 | 20,67 | 626% |

Anwendungsbeispiel 3

Die verwendeten Koaguliermittel-Lösungen bestanden aus:

- a) 175 g Calciumnitrat
- 814 g Wasser
- 10 g Eisessig
- 1 g Lutensol AP 10
- b) 350 g Calciumnitrat
- 639 g Wasser
- 10 g Eisessig und
- 1 g Lutensol AP 10

Der Latex von Herstellungsbeispiel 2 (HB 2) wurde als Polymerisatdispersion eingesetzt. Die Trocknungstemperatur betrug 70 bzw. 120°C (s. Tabelle).
Bei der Filmprüfung wurden folgende Ergebnisse erhalten:

| Koagulier- mittel | Trock- nung | ZK bei 100% | ZK bei 200% | ZK bei 300% | ZK bei 500% | RK | RD | Film- dicke (μ m) |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|-------------------|-------------------|-------|------|------------------------------|
| a) | 70°C | 1,49 | 1,64 | 1,75 | 2,78 | 26,46 | 823% | 119 |
| a) | 120°C | 1,43 | 1,65 | 1,79 | 3,37 | 34,84 | 843% | 112 |
| b) | 120°C | 1,76 | 2,00 | 2,23 | 6,31 | 31,08 | 734% | 158 |

| Koaguliermittel | Trocknung | DK | WF-Meth. A | WF-Meth. B b) |
|-----------------|-----------|-----------|------------|---------------|
| a) | 120°C | 50,9 N/mm | 16,0 N/mm | 14,0 N/mm |

Zur Bestimmung der Zugkraftentspannung, ausgedrückt als Restzugkraft in % der Ausgangszugkraft, wurde ein Prüfling [Type 2 gemäß ISO 37 : 1994(E)] auf eine Dehnung von 300% gespannt und in diesem Zustand gehalten. In bestimmten Zeitabständen wurde anschließend die Zugkraft aufgezeichnet, die der Prüfkörper nach der Zeit t noch als Rückstellkraft der Dehnung entgegenbrachte. Das Verhältnis der Zugkraft zum Zeitpunkt t zur Ausgangskraft (Zeitpunkt t = 0) ergibt den Wert der Restzugkraft in %. Die Ergebnisse waren wie folgt:

| Koaguliermittel a); Trocknung: 120°C | | |
|--------------------------------------|---------------|-------------------|
| Zeit t in Minuten | Zugkraft in N | Restzugkraft in % |
| 0 | 0,804 | 100 |
| 1 | 0,586 | 72,89 |
| 2 | 0,517 | 64,30 |
| 3 | 0,480 | 59,70 |
| 4 | 0,454 | 56,47 |
| 5 | 0,436 | 54,23 |
| 6 | 0,425 | 52,86 |
| 7 | 0,413 | 51,37 |
| 8 | 0,403 | 50,12 |
| 9 | 0,394 | 49,00 |
| 10 | 0,389 | 48,38 |
| 15 | 0,364 | 45,27 |
| 20 | 0,345 | 42,91 |
| 25 | 0,335 | 41,67 |
| 30 | 0,325 | 40,42 |

Anwendungsbeispiel 4

Es wurden die gleichen Koaguliermittel-Lösungen a und b eingesetzt wie im Anwendungsbeispiel 3. Der Latex von Herstellungsbeispiel 4 wurde als Polymerisatdispersion eingesetzt. Die Trocknungstemperatur betrug 70, 90 bzw. 120°C (s. Tabelle) bei der Filmprüfung wurden folgende Ergebnisse erhalten:

| Koaguliermittel | Trocknung | ZK bei 100% | ZK bei 200% | ZK bei 300% | ZK bei 500% | RK | RD | Filmdicke (μm) |
|-----------------|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------|------|-----------------------------|
| b) | 70°C | 1,64 | 1,85 | 2,01 | 3,50 | 16,39 | 716% | 187 |
| a) | 70°C | 1,24 | 1,33 | 1,44 | 1,87 | 18,77 | 859% | 134 |
| a) | 90°C | 1,42 | 1,56 | 1,70 | 2,29 | 20,50 | 825% | 124 |
| a) | 120°C | 1,46 | 1,63 | 1,73 | 2,32 | 31,68 | 885% | 135 |
| b) | 120°C | 1,62 | 1,85 | 2,00 | 3,32 | 30,03 | 785% | 152 |

| Koaguliermittel | Trocknung | DK | WF Meth. A | WF Meth. B b) |
|-----------------|-----------|-----------|------------|---------------|
| a) | 120°C | 45,8 N/mm | 17,4 N/mm | 16,4 N/mm |

Zur Bestimmung der Alterungsbeständigkeit wurden Filme in Koaguliermittel a getaucht und bei 120°C getrocknet, 7 Tage bei 70°C gemäß EN 455 bzw. ISO 188 : 1982 (E) temperiert. Die Filmdicke betrug 131 μm . Die Ergebnisse der Zugprüfung lauten wie folgt:

| Koaguliermittel | Trocknung | Alterung | ZK bei 100% | ZK bei 200% | ZK bei 300% | ZK bei 500% | RK | RD |
|-----------------|-----------|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------|------|
| a) | 120°C | 7 Tage bei 70°C | 1,52 | 1,76 | 1,93 | 3,54 | 31,44 | 763% |

Patentansprüche

- Verfahren zum Herstellen von dünnwandigen elastischen Formkörpern aus Polyurethanen durch Tauchen eines formgebenden Körpers in eine wäßrige Polyurethanlatexzubereitung, Koagulieren des Latex auf der Oberfläche des formgebenden Körpers, gegebenenfalls Waschen und Härten der abgeschiedenen Schicht aus koagulierte elastomeren Polyurethan und Abtrennen der Schicht als selbsttragende Folie von dem formgebenden Körper, dadurch gekennzeichnet, daß man auf der Oberfläche des formgebenden Körpers eine Schicht eines Elektrolyten als Koagulierungsmittel erzeugt, den so vorbehandelten formgebenden Körper in einen wäßrigen Latex eines Polyurethans taucht, das aus einem Diisocyanat und aus einem polymeren Diol mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000 entstandene Einheiten enthält und das ionogene Gruppen aufweist, wobei die mittlere Teilchengröße des Latex 50 bis 300 nm beträgt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Diol ein Polyether- oder Polyesterdiol ist.
- Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyetherdiol Polytetrahydrofuran ist.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan zusätzlich aus einem niedermolekularen Diol mit einem Molekulargewicht von 60 bis 500 entstandene Einheiten enthält.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Diisocyanat zu polymerem Diol 0,5 : 1 bis 5 : 1 beträgt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan zusätzlich aus einem Amin mit zwei oder drei primären oder sekundären Aminogruppen entstandene Einheiten enthält.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ein aliphatisches, cycloaliphatisches oder gemischt aliphatisch/cycloaliphatisches Diisocyanat ist.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan als ionogene Gruppen Carbonsäure-, Sulfonsäure-, Phosphonsäure-, Carbonsäureanhydrid- oder Aminogruppen enthält.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan ferner in kleinerem Mengenanteil Einheiten enthält, die aus mehr als zweiwertigen Isocyanaten, Alkoholen, Aminen oder Aminoalkoholen entstanden sind.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schicht des Koagulierungsmittels durch Tauchen des formgebenden Körpers in eine wäßrige Elektrolytlösung und Trocknen des Körpers, bevorzugt bei erhöhter Temperatur erzeugt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt ein Salz eines ein- oder mehrwertigen Kations oder eine Brønsted-Säure ist.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt ein Erdalkalisalz ist.
13. Dünnwandiger elastischer Formkörper aus durch Koagulation abgeschiedenem Polyurethanlatex, wobei das Polyurethan aus einem Diisocyanat und einem polymeren Diol mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000 entstandene Einheiten enthält und ferner ionogene Gruppen aufweist.
14. Formkörper nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyurethanlatex frei von Emulgatoren ist.
15. Formkörper nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Diol ein Polyether- oder Polyesterdiol ist.
16. Formkörper nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyetherdiol Polytetrahydrofuran ist.
17. Formkörper nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Diisocyanateinheiten zu polymeren Dioleinheiten 0,5 : 1 bis 5 : 1 beträgt.
18. Formkörper nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ein aliphatisches, cycloaliphatisches oder gemischt aliphatisch-/cycloaliphatisches Diisocyanat ist.
19. Wäßrige Dispersion eines wasserunlöslichen Polyurethans, das aus einem Diisocyanat und aus Polytetrahydrofuran mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000 entstandene Einheiten enthält und das ionogene Gruppen aufweist, wobei die mittlere Teilchengröße der Dispersion 50 bis 300 nm beträgt.
20. Wäßrige Dispersion nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die ionogenen Gruppen von Einheiten aus Dimethylolpropionsäure, N-(2-Aminoethyl)-2-amino-propionsäure, 2-Amino-ethylaminoethansulfonsäure oder 2-Amino-ethylaminopropansulfonsäure gebildet werden.
21. Wäßrige Dispersion nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat Hexamethyldiisocyanat, 1-Isocyanato-3,5,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan oder Bis-(4-isocyanato-cyclohexyl)methan ist.
22. Wäßrige Dispersion nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie frei von Emulgatoren ist.